

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 63-154780

(43)Date of publication of application : 28.06.1988

(51)Int.Cl.

C09J 3/16

(21)Application number : 61-302988

(71)Applicant : IBIDEN CO LTD

(22)Date of filing : 18.12.1986

(72)Inventor : YAMAMOTO TSUKASA
KONDO MITSUHIRO

(54) ADHESIVE COMPOSITION AND METHOD OF USING THE SAME AS ADHESIVE

(57)Abstract:

PURPOSE: To provide an adhesive compsn. which can bond print wiring boards etc., to each other uniformly, reproducibly and in semi-cured state, consisting of a thermosetting epoxy methacrylate resin compsn., a specified thermosetting epoxy resin compsn., a filler and a thixotropic agent.

CONSTITUTION: 100pts. (by weight; the same applies hereinbelow) resin such as a bisphenol epoxy methacrylate resin is blended with 10W200pts. copolymerizable crosslinking agent (e.g., diallyl phthalate) and a radical polymn. initiator having a decomposition temp. of 50W120° C (e.g., benzoyl peroxide) to obtain a thermosetting epoxy methacrylate resin compsn. (A). The component A is mixed with a thermosetting epoxy resin compsn. (B) which consists of an epoxy resin and a curing agent (e.g., methylnadic anhydride) and is not or difficultly cured by heating at a temp. of the curing temp. of the component a, but is cured by heating at a temp. higher than the curing temp. of the component A, in a ratio of 1/9W9/1. A filler and a thixotropic agent are added to the mixture to obtain an adhesive compsn. having a viscosity (Brookfield viscometer at 25° C) of 200W500ps at a shear rate of 1sec-1 and a thixotropy index of 10W60 as measured at a viscosity ratio of shear rate of 1sec-1/shear rate 100sec-1.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

DERWENT-ACC-NO: 1988-217610

DERWENT-WEEK: 198831

COPYRIGHT 2005 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Adhesive compsn. - contg. thermosetting epoxy!
methacrylate! resin thermosetting epoxy! resin, filler
and thixotropic agent

PATENT-ASSIGNEE: IBIDEN CO LTD[IBIG]

PRIORITY-DATA: 1986JP-0302988 (December 18, 1986)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	
MAIN-IPC				
<u>JP 63154780 A</u>	June 28, 1988	N/A	009	N/A

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 63154780A	N/A	1986JP-0302988	December 18, 1986

INT-CL (IPC): C09J003/16

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 63154780A

BASIC-ABSTRACT:

Adhesive compsn. comprises a mixt. of (1) a thermosetting epoxy methacrylate resin compsn., and (2) a thermosetting epoxy resin compsn. (which is incapable of being cured or is difficult to be cured when heated to the curing temp. of compsn. (1), and is capable of being cured when heated above the curing temp. of the compsn. (1)), kneaded with a filler and a thixotropic agent.

The adhesive compsn. has a viscosity of 200-500 PS at 25 deg. C, shear velocity of 1 sec ⁻¹ with a B type viscometer, and a thixotropic index (viscosity at the shear velocity of 1 sec ⁻¹ that at 100 sec ⁻¹ with the B type viscometer) of 10-60.

The thermosetting epoxy methacrylate resin compsn. is a resin of a bisphenol epoxy methacrylate resin, a novolak epoxy methacrylate resin, or an aliphatic epoxymethacrylate resin of a polyhydric alcohol glycidylether epoxy resin addn.-reacted with methacrylic acid, a copolymerisable crosslinking agent, and a radical polymerisation initiator.

USE/ADVANTAGE - Used by heating at the curing temp. of the compsn. (1) to join printed circuit boards together, or to join printed circuit board to a base. Compsn. gives a stable semicured state. The storage stability is high. A stable fluidity is obt'd.

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/4

TITLE-TERMS: ADHESIVE COMPOSITION CONTAIN THERMOSETTING POLYEPOXIDE
POLYMETHACRYLATE RESIN THERMOSETTING POLYEPOXIDE RESIN FILL
THIXOTROPIC AGENT

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭63-154780

⑬ Int.Cl.⁴

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 昭和63年(1988)6月28日

C 09 J 3/16

J FM

6681-4 J

審査請求 未請求 発明の数 2 (全9頁)

⑮ 発明の名称 接着剤組成物及びその接着剤としての使用方法

⑯ 特 願 昭61-302988

⑰ 出 願 昭61(1986)12月18日

⑱ 発 明 者 山 元 司 岐阜県揖斐郡池田町市橋320番地の1

⑲ 発 明 者 近 藤 光 広 岐阜県養老郡養老町高田308番地の2

⑳ 出 願 人 イビデン株式会社 岐阜県大垣市神田町2丁目1番地

㉑ 代 理 人 弁理士 広江 武典

明 細 書

1. 発明の名称

接着剤組成物及びその接着剤としての使用方法

2. 特許請求の範囲

1). 熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂組成物(I)と、この組成物(I)の硬化温度で加熱されると硬化しないかあるいはしにくく、それ以上の温度で加熱されると硬化する熱硬化型エポキシ樹脂組成物(II)とを混合し、この混合物に硬化剤およびチクソ剤を添加した接着剤組成物(III)であって、

B型粘度計による温度25℃、ずり速度1 sec⁻¹の粘度が200～500 P Sで、かつ(B型粘度計によるずり速度1 sec⁻¹の粘度) / (B型粘度計によるずり速度100 sec⁻¹の粘度)で示されるチクソトロピック指数が10～60であることを特徴とする接着剤組成物。

2). 前記熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂

組成物(I)が、ビスフェノール型エポキシ樹脂にメタクリル酸を付加させたビスフェノール型エポキシメタクリレート樹脂、ノボラック型エポキシ樹脂にメタクリル酸を付加させたノボラック型エポキシメタクリレート樹脂あるいは多価アルコール類のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂にメタクリル酸を付加させた脂肪族型エポキシメタクリレート樹脂から選ばれる少なくともいずれか1種の樹脂と、共重合性架橋剤と、ラジカル重合開始剤とを必須成分とすることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の接着剤組成物。

3). 前記熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂組成物(I)に含まれるラジカル重合開始剤が、50～120℃の範囲内で分解しラジカルを発生することを特徴とする特許請求の範囲第1項あるいは第2項記載の接着剤組成物。

4). 前記熱硬化型エポキシ樹脂組成物(II)が、エポキシ樹脂と、硬化剤とを必須成分とする

ことを特徴とする特許請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の接着剤組成物。

5).前記熱硬化型エポキシ樹脂組成物(II)に含まれる硬化剤が、100℃～200℃の範囲内でエポキシ樹脂を硬化せしめる硬化剤であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第4項のいずれかに記載の接着剤組成物。

6).前記熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂組成物(I)の前記熱硬化型エポキシ樹脂組成物(II)に対する混合比が、1/9～9/1の範囲内であることを特徴とする特許請求の範囲第1項～第5項のいずれかに記載の接着剤組成物。

7).熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂組成物(I)と、この組成物(I)の硬化温度で加熱されると硬化しないかあるいはしにくく、それ以上の温度で加熱されると硬化する熱硬化型エポキシ樹脂組成物(II)とを混合し、この混合物に

光増感剤およびチクソ剤を混練した接着剤組成物をプリント配線板と基材あるいは銅箔等を接着するために使用される接着剤組成物、及びその接着剤としての使用方法に関するものである。

【従来技術】

従来、このようなプリント配線板等を接着する目的に使用される接着シートは、エポキシ樹脂、不飽和ポリエステル樹脂等を主成分とする熱硬化性樹脂組成物を基材に含浸あるいは塗布させるか、シート状あるいはフィルム状に成形して、これを適当な温度・時間にて加熱することによって半硬化状態にすることにより作製されている。そして、上記の方法にて作製されたブリブレッグ、シートあるいはフィルムを、プリント配線板等の被接着物の一方にプレス等により熱圧着（仮接着）した後、当該プリント配線板等に機械加工を施し、これを再度プレス等により被接着物のもう一方と熱圧着（本接着）していた。

しかしながら、上記の熱硬化性接着シートおよ

(田)であって、B型粘度計による温度25℃、ずり速度1 sec⁻¹の粘度が200～500 P Sで、かつ（B型粘度計によるずり速度1 sec⁻¹の粘度）／（B型粘度計によるずり速度100 sec⁻¹の粘度）で示すチクソトロピック指数が10～50である接着剤組成物を、

スクリーン印刷法によってプリント配線板どうし、または、プリント配線板と基材あるいは銅箔の表面に塗布した後、

前記接着剤組成物(田)を前記熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂組成物(I)の硬化温度で加熱することにより、前記接着剤組成物(田)の中の前記熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂組成物(I)のみを硬化させることを特徴とする接着剤組成物の接着剤としての使用方法。

3. 発明の詳細な説明

【産業上の利用分野】

本発明は、プリント配線板どうし、または、及びその接着方法は、次に述べるような欠点を有していた。

まず、上記樹脂組成物を均質にかつ再現性良く目的とする半硬化状態にするためには、加熱温度、時間等の製造条件を厳しく制御する必要があった。次に、上記接着シートは、半硬化状態であるため、未反応の樹脂反応基の硬化反応が常温においても徐々に進行する。そのため接着シートの野線安定性が著しく悪かった。

次に、上記接着シートには、接着力もさることながら、回路形成金屈や基材端部への樹脂のはみ出しを抑えるために、加熱加圧時の樹脂の低い流れ性が要求されている。この点、従来の接着シートは、熱硬化型樹脂組成物中にゴム状成分を添加することによって可撓性を持たせ、低い流れ性と接着力とを兼ね揃えさせている。しかしながら、従来の接着シートは、ゴム状成分を添加している

ため、耐熱性と耐湿性、耐薬品性などの性能が大

きく低下すること等の欠点を有していた。

一方、従来のプリント配線板等の接着方法には次に掲げる欠点を有していた。

第1に、従来のプリント配線板等の接着方法は上に述べた仮接着後の機械加工の際、加熱したドリルによって樹脂の一部が溶解し、これが接着面に飛散してプリント配線板表面のあつてはならない凹凸の原因となっていた。

第2に、従来のプリント配線板等の接着方法にあっては、仮接着から本接着までに時間がかかりすぎ、その間に樹脂が吸湿したり基板表面にゴミが付着するといったような不都合が生じていた。

〔発明が解決しようとする問題点〕

本発明は、以上のような従来の接着シートおよびその接着方法における各問題点を解決すべくなされたもので、その目的とするところは接着剤の半硬化状態が均一にかつ安定に得られ、常温における貯蔵安定性に優れ、また、低い流れ性におけ

物に充填剤およびチクソ剤を混練した接着剤組成物(Ⅲ)であつて、

B型粘度計による温度25℃、ずり速度1 sec⁻¹の粘度が200～500 P Sで、かつ(B型粘度計によるずり速度1 sec⁻¹の粘度) / (B型粘度計によるずり速度100 sec⁻¹の粘度)で示すチクソトロピック指数が10～60であることを特徴とする接着剤組成物」

であり、また、このような組成物を、プリント配線板等の接着剤として使用する方法としては、

「熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂組成物(Ⅰ)と、この組成物(Ⅰ)の硬化温度で加熱されると硬化しないかあるいはしにくく、それ以上の温度で加熱されると硬化する熱硬化型エポキシ樹脂組成物(Ⅱ)とを混合し、この混合物に充填剤およびチクソ剤を混練した接着剤組成物(Ⅲ)であつて、B型粘度計による温度25℃、ずり速度1 sec⁻¹の粘度が200～500 P S

る接着性が良好で、しかも、耐熱性と耐湿性、耐薬品性が満足できる接着剤組成物を提供すること、および、上記接着剤をスクリーン印刷法によって被着体に塗布することにより基材表面の凹凸がなく、かつ、吸湿およびゴミ付着の恐れが全くない接着方法を提供することである。

〔問題点を解決するための手段〕

上記の目的を達成するために、本発明者が鋭意研究を重ねた結果、次に示す接着剤組成物、およびその接着剤としての使用方法が従来のものに比べ格段に優れていることを見出した。

すなわち、本発明が採った接着剤組成物としての構成は、

「熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂組成物(Ⅰ)と、この組成物(Ⅰ)の硬化温度で加熱されると硬化しないかあるいはしにくく、それ以上の温度で加熱されると硬化する熱硬化型エポキシ樹脂組成物(Ⅱ)とを混合し、この混合

で、かつ(B型粘度計によるずり速度1 sec⁻¹の粘度) / (B型粘度計によるずり速度100 sec⁻¹の粘度)で示すチクソトロピック指数が10～60である接着剤組成物を、

スクリーン印刷法によってプリント配線板どうし、または、プリント配線板と基材あるいは銅箔の表面に塗布した後、

前記接着剤組成物(Ⅲ)を前記熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂組成物(Ⅰ)の硬化温度で加熱することにより、前記接着剤組成物(Ⅲ)の中の前記熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂組成物(Ⅰ)のみを硬化させることを特徴とする接着剤組成物の接着剤としての使用方法」である。

以下に、本発明の上記手段を詳細に説明する。

本発明に用いられる熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂組成物(Ⅰ)は、エポキシメタクリレ

ート樹脂と、共重合性架橋剤と、ラジカル重合開始剤とを必須成分とするものである。

まず、本発明に用いられるエポキシメタクリレート樹脂は、ビスフェノールA型あるいはビスフェノールF型エポキシ樹脂とメタクリル酸との付加反応生成物であるビスフェノール型エポキシメタクリレート樹脂、フェノールノボラックエポキシ樹脂あるいはクレゾールノボラックエポキシ樹脂とメタクリル酸との付加反応生成物であるノボラック型エポキシメタクリレート樹脂、多価アルコール類のグリシジルエーテル型エポキシ樹脂とメタクリル酸との付加反応生成物である脂肪族型エポキシメタクリレート樹脂の少なくともいずれか1種を主成分とするものである。また本発明では、これらエポキシ樹脂とアクリル酸との付加反応生成物であるエポキシアクリレート樹脂も必要に応じてエポキシメタクリレート樹脂と共重合させて使用することができる。

等のアゾ化合物等50～120℃の範囲内で加熱することにより、分解ラジカルを発生するものが好ましい。これは50℃より低い温度でラジカルを発生する重合開始剤だとポットライフが非常に短いため作業性が悪く、また120℃より高いと、前記(Ⅱ)の硬化反応も徐々に進んでしまうからである。この温度範囲はより好ましくは70～100℃の範囲内でラジカルを発生する重合開始剤が好ましい。

これらの重合開始剤は、前述のエポキシメタクリレート樹脂の種類、および使用条件に応じて適宜選択するものである。

次に、本発明に用いられる熱硬化型エポキシ樹脂組成物(Ⅱ)は、エポキシ樹脂と、硬化剤とを必須成分とするものである。

まず、本発明に用いられるエポキシ樹脂としては、例えば、ビスフェノールA、ビスフェノールF、フェノールノボラック樹脂、クレゾールノボ

共重合性架橋剤としては、例えば、ジアリルトラレート、トリエチレングリコールジアクリレート、トリメチレンプロパントリアクリレート等のアクリル酸エステル類、トリメチロールプロパントリメタクリレート、ポリプロピレン類等のエポキシメタクリレート樹脂と反応する不飽和基を末端に2つ以上有するモノマー又はそのプレポリマーを用いることができる。

共重合性架橋剤は、エポキシメタクリレート樹脂100重量部に対して10～200重量部、好ましくは50～100重量部であることが好ましい。50重量部より少ないとエポキシメタクリレート樹脂組成物(Ⅰ)の粘度が高くなるため作業性が悪くなり、又、100重量部より多いと硬化物の性能が低下するので好ましくない。

次に、ラジカル重合開始剤は、過酸化ベンゾイル、過酸化ラウロイル等の過酸化物、過硫酸カリウム等の過硫酸塩、アゾビスイソブチロニトリル

ラック樹脂等の多価フェノール類のグリシジルエーテル、ブタンジオール、ポリプロピレングリコール等の多価アルコール類のグリシジルエーテル、フタル酸、テトラヒドロフタル酸等のカルボン酸類のグリシジルエステル等のグリシジル型エポキシ樹脂や、分子内のオルフィン結合を過酸酸等でエポキシ化して得られる脂環型エポキシ樹脂等が挙げられる。

本発明に於て用いられるエポキシ硬化剤は、100℃より低い温度ではエポキシ樹脂と反応しにくく、100～200℃の温度範囲でエポキシ樹脂を十分に硬化させるものが選択される。例えば、ジアミノジフェニルスルホン等の芳香族アミン、無水メチルナジック酸、メチルテトラヒドロ無水フタル酸等の酸無水物、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール-トリメリット等の1-シアノエチル体・トリメリット酸塩系のイミダゾール誘導体、2,4-ジアミノ-6-(2'-メチル

イミダゾール-(1'))-エチル- α -トリアジン等のトリアジン化合物系のイミダゾール誘導体等のイミダゾール化合物、BF₃-ジエチルアミン錯体等のルイス酸と脂肪族第一および第二アミンとの錯体、ジシアンジアミドおよびジシアンジアミドと芳香族アミンから合成させるジシアンジアミド誘導体、アジピン酸ヒドラジド、イソフタル酸ヒドラジド等の有機酸ヒドラジド、ジアミノマレオニトリルおよびその誘導体、メラミンおよびその誘導体、カルボン酸エステルとジメチルヒドラジンとエポキシ化合物とにより合成されるアミンイミド等が挙げられる。

これらの硬化剤は、前述のエポキシ樹脂の種類、および使用条件に応じて適宜選択するものである。

また、これらの硬化剤にベンジルジメチルアミン等の3級アミン、2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール化合物等を硬化促進剤とするものは、本発明の接着剤組成物のチクソトロピック指数に大きな影響をもつものであり重要な構成成分である。

本発明に係る接着剤組成物は、上記(I)、(II)、充填剤およびチクソ剤を含む組成物であるが、その他必要に応じて着色剤、消泡剤等を適宜配合することができる。ここで配合される着色剤としては無機および有機の顔料、分散染料などが、また消泡剤としてはシリコーンオイルなどがそれぞれ使用できる。

本発明の接着剤組成物は、スクリーン印刷あるいはスタンプ印刷等の印刷法により、接着層を形成するのに適した特性を有するものである。つまり、B型粘度計における温度25℃、ずり速度1 sec⁻¹の粘度が200～500 P Sで、かつ(B型粘度計によるずり速度1 sec⁻¹の粘度)/(B型粘度計によるずり速度100 sec⁻¹の粘度)で示すチクソトロピック指数が10～50であることを特徴と

として100℃より低い温度でエポキシが硬化しない程度に添加しても良い。

次に、前記(I)の前記(II)に対する配合比は、1/9～9/1の範囲内であることが望ましい。1/9より小さいと、製造された接着剤の表面が劣しくベタつく。また9/1より大きいと、接着剤中に含まれる未反応の前記(II)の割合が少なすぎるため、接着力が低下する。望ましくは3/7～7/3が好ましい。

充填剤としては、耐熱シリカ、結晶シリカ、アルミナ、水酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、ケイ酸ジルコニウム、炭酸カルシウム、タルク、酸化チタン、沈降性硫酸バリウム、マイカ等が挙げられる。

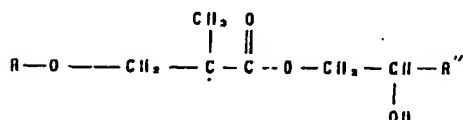
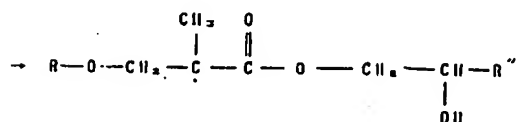
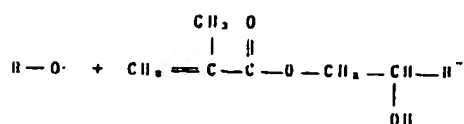
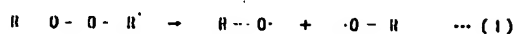
チクソ剤としては、シリカ、酸化マグネシウム等の無機質の微粉末、ステアリン酸アルミニウム、オクタン酸アルミニウム等の金属石けん、有機ベントナイトなどが挙げられる。これらのチクソ剤とするものである。

本発明の接着剤組成物は、非ニュートン性流体であるため、その粘度を限定する場合は粘度計の種類および測定条件を規定する必要がある。粘度の測定にB型粘度計を使用し、測定条件として、温度25℃、ずり速度1 sec⁻¹と規定したとき、本発明の接着剤組成物は200～500 P Sの粘度を有するものである。粘度が200 P S未満の場合は、スクリーン印刷において版裏へ樹脂が回り込み、にじみ等が発生し易くなること、逆に、粘度が500 P Sを越えるとスクリーンのメッシュからの樹脂の出が悪くなり、かすれ等が発生し易くなることなどの理由により、粘度は200～500 P Sが印刷法に適したものとなる。本発明の接着剤組成物を用いて、スクリーン印刷法により形成される接着層は、パターンとパターン間に充填され、しかも、パターン上にも塗布されなければならないため、接着剤組成物の粘度は250～350 P Sとす

ることがより好ましい。

つぎに、スクリーン印刷特性と大きな関係があるチクソトロピック指数を（B型粘度計によるずり速度1 sec⁻¹の粘度）／（B型粘度計によるずり速度100 sec⁻¹の粘度）で規定すると、本発明の接着剤組成物は10～50のチクソトロピック指数を有するものである。チクソトロピック指数が10未満の場合は、スクリーン印刷等により形成された凹形形状にダレを生じ易いこと、逆に、チクソトロピック指数が50を超える場合は、スクリーン印刷時にスキージあるいはスクレッパー等で樹脂を移動させるとき、スキージあるいはスクレッパーから樹脂が流れ落ちず、いわゆる空罅りの状態となってしまうこと、などの理由により、そのチクソトロピック指数は10～50が望ましい範囲となる。特に、本発明の接着剤組成物を用いて、スクリーン印刷法により形成される接着層は、パターンとパターン間に充填し、しかも、パターン

樹脂の硬化は、遊離化合物の分解によるラジカル発生により、末端の不飽和基がラジカル重合して硬化する。以下に、エポキシメタクリレート樹脂の硬化反応式を示す。



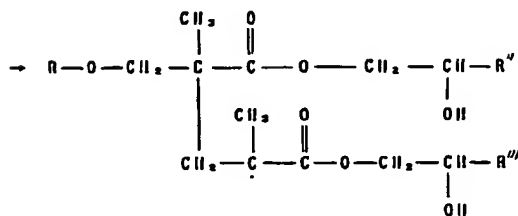
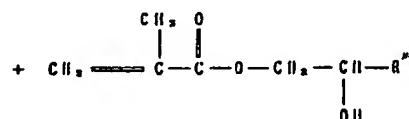
上にも塗布されなければならないこと、さらに接着剤表面の凹みをできる限り小さくすることが必要となるため、チクソトロピック指数としては、25～35の範囲がより望ましい。

本発明の接着剤組成物は、エポキシ樹脂、エポキシメタクリレート樹脂、硬化剤、重合開始剤、触媒剤およびチクソ剤を含む組成物であり、所定範囲の粘度およびチクソトロピック指数を有するものであり、いわゆる一液型、二液型などの区別には関係しないものである。即ち、二液型の場合でも、混合して使用する状態における粘度およびチクソトロピック指数が所定の範囲にあるものは全て本発明の接着剤組成物に含まれるものである。

〔発明の作用〕

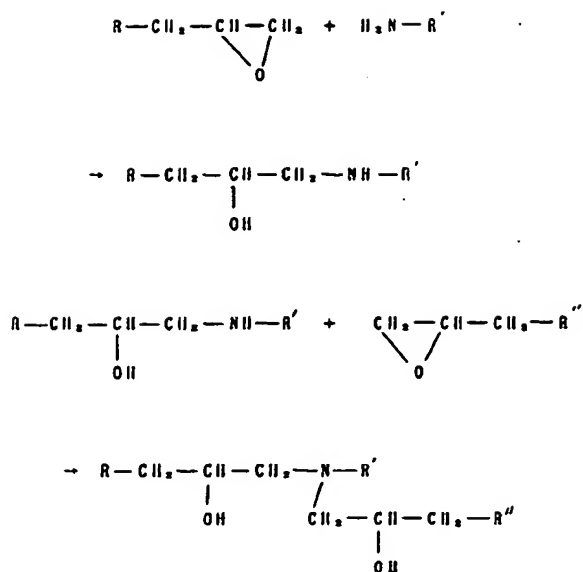
本発明は、以上のような手段を採ることによって以下のような作用がある。

まず、一般的に熱硬化型エポキシメタクリレ-



... (2)

次に、一般的にエポキシ樹脂は、エポキシ環の開環反応により硬化剤の官能基と付加反応して硬化する。以下に代表的な硬化剤であるアミン系硬化剤によるエポキシ樹脂の硬化反応を示す。



... (3)

本発明では、例えば式(1)に示した過酸化物のラジカル発生性と、例えば式(3)に示したエポキシ基と硬化剤との反応性とは離れた温度領域にな

50～120℃の範囲内で加熱した時、前記(Ⅱ)はほとんど反応しないので、硬化条件の管理を厳格にしなくても常に安定した半硬化状態の接着層を得ることができる。また、当然常温においても前記(Ⅱ)は反応しないので、接着層の貯蔵安定性は非常に優れている。

次に、スクリーン印刷を用いて接着剤を塗布することによって機械加工を接着前に施すことができ、ドリル加工による樹脂の飛散は起らない。しかも印刷後すぐにプレスすれば、空気中に放置する際生ずる樹脂の吸湿や基材表面へのゴミ付着等の問題が少なくなる。

【実施例】

次に、本発明を、実施例により具体的に説明する。

まず、本発明の接着剤組成物の配合例を説明するが、本発明は以下の配合例に限定されるものではない。以下の配合例において「部」とあるのは

る様にラジカル重合開始剤とエポキシ樹脂硬化剤とが選択される。すなわち、50～120℃の温度範囲内で高いラジカル発生性を示す重合開始剤を含む熱硬化型エポキシメタクリレート樹脂組成物(Ⅰ)と100～200℃の範囲内で高い反応性を示すような硬化剤を含む熱硬化型エポキシ樹脂組成物(Ⅱ)とを配合する。さらに、この混合物中に、充填剤とチクソ剤を混練し、所定の粘度およびチクソトロピック指数に調整する。しかも、前記(Ⅰ)と前記(Ⅱ)の配合比率を変えることによって任意の半硬化状態を選ぶことができる。このことは、樹脂の採れ性を任意に選択できることを意味する。

次に本発明の接着剤組成物の性能について詳細な説明を述べる。

前記接着剤組成物(Ⅲ)は、前述したように、前記(Ⅰ)と前記(Ⅱ)の配合比率を変えることにより任意に半硬化状態を選択でき、しかも、

全て「重設能」を意味する。

配合例1

ビスフェノールA型エポキシメタクリレート樹脂(平均分子量1000 日本ユビカ(株)型ネオポールB104)を100部、共重合性型硬化剤としてジアリルフタレート(大阪青道(株)製)を75部、ラジカル重合開始剤として過酸化ベンゾイルを1.8部混練し、これを(Ⅰ)組成物とする。また、ビスフェノールA型エポキシ樹脂(平均分子量380 油化シェル(株)型E-828)100部、硬化剤としてジシアングリアミド4.0部を混練し、これを(Ⅱ)組成物とする。そして、(Ⅰ)組成物と(Ⅱ)組成物を2:1で混練し、さらに酸化チタン33部、タルク8.3部、シリカ微粉末8.3部を混練し、三木ロールミルにより混練した。

配合例2

配合例1に於て、ラジカル重合開始剤として過

酸化ラウロイルを1.8部、共重合性架橋剤としてNKエステルTMP T (新中村工業(株)製)を100部、充塡剤として溶融シリカ50部、チクソ剤として酸化マグネシウム微粉末5.5部用いる以外は配合例1と同様とする。

配合例3

配合例1に於て、充塡剤としてタルク61部、チクソ剤としてシリカ微粉末5.5部用いる以外は配合例1と同様とする。

配合例4

配合例1に於て、充塡剤として結晶シリカ40部、チクソ剤としてシリカ微粉末7.5部用いる以外は配合例1と同様とする。上記配合例1～4の貯蔵安定性と耐湿性、耐熱性の評価を以下の方法で行いその結果を表1に示した。

(貯蔵安定性) : 100℃で2時間熱処理した前後の発熱量をDSCによって測定し、以下に示す式から変化を求めた。

のピール強度。

また、各配合例の粘度とチクソトロビック指数を表2に示した。

表 2

配合例	粘 度 (Poise)	チクソトロビック 指数
1	300	35
2	350	30
3	350	25
4	250	35

次に、接着力組成物として前記配合例1の組成物により、本発明の接着力方法の一実施例をより具

配合例	貯蔵安定性 (%)	耐熱性 (Kgf/cm)	耐湿性 (Kgf/cm)
1	≒ 0	1.7	1.4
2	≒ 0	2.0	1.7
3	≒ 0	1.7	1.4
4	≒ 0	1.7	1.4

貯蔵安定性 =

$$\frac{(\text{熱処理前の発熱量} - \text{熱処理後の発熱量}) \times 100}{\text{熱処理前の発熱量}}$$

熱処理前の発熱量

(耐熱性) : 150℃、240時間後のピール強度。

(耐湿性) : PCT (121℃ 2気圧) 100時間後

体的に説明するが、本発明の接着力方法は以下の実施例に限定されるものではない。

まず、前記配合例1の組成物(10)を、第1図に示すように、機械加工を施したプリント基板(21)上に通常のスクリーン印刷法により塗布した。

このとき、ステンレススクリーン(メッシュオープニング178μm、孔間厚40μm)を用いた際、版裏への樹脂の回り込みによるじみの発生や、スクリーンメッシュからの樹脂の出が悪いことによるかすれの発生や、印刷時および版離れ時に起こるだれの発生は皆無であった。また、前記配合例1の組成物(10)は、スクリーン印刷法により塗布した後には、プリント基板(21)上に形成した導体回路(22)の周囲に飛散に入っていた。

以上のようにスクリーン印刷法により塗布した組成物(10)を第2図に示すように硬化させて、当該組成物(10)を接着力層(11)とした。この接着力

層(11)の上に、第3図に示したような貼り合わせ基板(23)を組み重ね、これらを熱盤によって加熱加圧した。

以上のように形成したプリント配線板は、第4図に示すような半導体装置(20)として極めて優れた特性を示した。すなわち、貼り合わせ基板(23)を組成物(10)からなる接着剤層(11)によってプリント基板(21)上に接着し、これによって導体回路(22)の保護を行う場合に、貼り合わせ基板(23)が接着剤層(11)によってプリント基板(21)上に確実に接着されているから、この導体回路(22)の保護は確実になされているのである。なお、第4図中、符号(24)はプリント基板(21)上に搭載されるべきシリコンチップを示しており、また符号(25)はこのシリコンチップ(24)を保護するための封止樹脂を示している。

〔発明の効果〕

実施例からも明らかなように、本発明の接着剤

4. 図面の簡単な説明

第1図より第3図までは本発明の接着剤組成物をプリント基板にスクリーン印刷法により塗布し、硬化させ、さらに熱盤によって加熱加圧する本発明の接着方法を説明した断面図である。第4図は、半導体素子搭載用基板に本発明の接着剤組成物を接着剤として使用した半導体装置の部分拡大断面図である。

符 号 の 説 明

10…接着剤組成物、11…接着剤層、21…プリント基板、22…導体回路、23…貼り合わせ基板、24…シリコンチップ、25…封止樹脂。

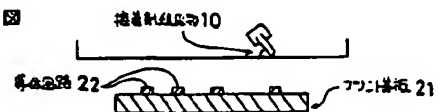
特許出願人

イビデン株式会社

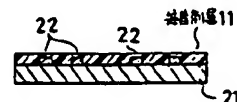
およびその接着方法には以下のような長所が認められた。

1. 半硬化状態にする時の加熱温度では前記(Ⅱ)はほとんど反応しないため、常に均一の半硬化状態を持つ接着層が得られる。
2. 常温においても前記(Ⅱ)は反応しないので、貯蔵安定性に極めて優れた接着剤が得られる。
3. 樹脂フローは、前記(Ⅰ)と前記(Ⅱ)の配合比で決定でき、しかも常に安定したフローが得られる。
4. ゴム状成分が入っていないので、耐熱性、耐湿性、耐薬品性に優れる。
5. スクリーン印刷法により接着剤を塗布するため、機械加工を印刷前に施すことができ、樹脂飛散による基板表面の凹凸がない。
6. 印刷からプレスまでが短時間で終了するため、その間の吸湿やゴミ付着の恐れがない。

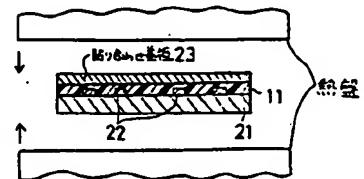
第1図



第2図



第3図



第4図

